

Docket No.: 050024-001



PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

| | | |
|-----------------------------|---|---------------------------|
| In re Application of | : | Customer Number: 20277 |
| Hiroshi KANNO, et al. | : | Confirmation Number: 1514 |
| Application No.: 10/668,609 | : | Group Art Unit: 2814 |
| Filed: September 24, 2003 | : | Examiner: Anh D. Mai |

For: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND METHOD OF
FABRICATING THE SAME

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the
following application:

Japanese Patent Application No. JP 2002-284194, filed September 27, 2002.

A copy of each priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

McDERMOTT WILL & EMERY LLP

Arthur J. Steiner
Registration No. 26,106

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
Phone: 202.756.8000 AJS:aph
Facsimile: 202.756.8087
Date: March 17, 2005

**Please recognize our Customer No. 20277
as our correspondence address.**

10/668, 609

050024-0019

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

March 17, 2005

McDermott Will & Emery LLP

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月27日

出願番号
Application Number: 特願2002-284194

[ST. 10/C]: [JP2002-284194]

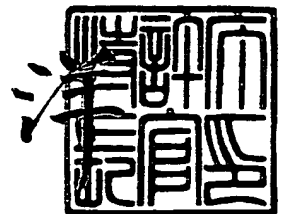
願人
Applicant(s): 三洋電機株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年10月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3091328

【書類名】 特許願

【整理番号】 NYA1020001

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05B 33/08
G09G 3/30

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 神野 浩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 米田 清

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 西村 和樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会
社内

【氏名】 浜田 祐次

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】**【識別番号】** 100098305**【弁理士】****【氏名又は名称】** 福島 祥人**【電話番号】** 06-6330-5625**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 032920**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0006012**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホール注入電極、ホール注入層、発光層および電子注入電極をこの順に備え、

前記発光層側における前記ホール注入層の面上にプラズマ処理により形成された薄膜をさらに備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 前記薄膜は、結晶性または非結晶性の無機材料により形成されたことを特徴とする請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 前記薄膜は、炭素系材料、ケイ素系材料、炭化ケイ素系材料および硫化カドミウム系材料よりなる群から選択された材料により形成されたことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 前記薄膜は、ハロゲン化物により形成されたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 前記薄膜は、炭素系ハロゲン化物により形成されたことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 前記薄膜は、フッ化炭素により形成されたことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】 前記ホール注入層は、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、アミン系材料、ポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料およびポリピロール系材料からなる群より選択された材料により形成されることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】 前記薄膜の膜厚は 5 Å 以上 50 Å 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】 前記薄膜の膜厚は 5 Å 以上 12 Å 以下であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】 ホール注入電極上にホール注入層を形成する工程と、
前記ホール注入層の上面にプラズマ処理を行う工程と、
プラズマ処理された前記ホール注入層上に発光層および電子注入電極を順に形

成する工程とを備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 11】 前記プラズマ処理を行う工程は、前記ホール注入層上にプラズマ処理により薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 10 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 12】 前記プラズマ処理を行う工程は、前記ホール注入層上にプラズマ化学的気相成長法により薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 11 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 13】 前記薄膜を形成する工程は、結晶性または非結晶性の無機材料からなる薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 11 または 12 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 14】 前記薄膜を形成する工程は、炭素系材料、ケイ素系材料、炭化ケイ素系材料および硫化カドミウム系材料よりなる群から選択された材料からなる薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 15】 前記薄膜を形成する工程は、ハロゲン化物からなる薄膜を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 11～14 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【請求項 16】 前記ホール注入層を形成する工程は、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、アミン系材料、ポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料およびポリピロール系材料からなる群より選択された材料により前記ホール注入層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 10～15 のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する）は、新しい自己発光型素子として期待されている。このような有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極との間にキャリア輸送層（電子輸送層またはホール輸送層）および発光層が形成された積層構造を有している。

【0003】

ホール注入電極としては、金またはITO（インジウムスズ酸化物）のような仕事関数の大きな電極材料が用いられ、電子注入電極としては、Mg（マグネシウム）またはLi（リチウム）のような仕事関数の小さな電極材料が用いられる。

【0004】

また、ホール輸送層、発光層および電子輸送層には有機材料が用いられる。ホール輸送層にはp型半導体の性質を有する材料が用いられ、電子輸送層にはn型半導体の性質を有する材料が用いられる。発光層も、電子輸送性またはホール輸送性のようなキャリア輸送性を有するとともに、蛍光または燐光を発する有機材料により構成される。

【0005】

なお、用いる有機材料によって、ホール輸送層、電子輸送層および発光層の各機能層が複数の層により構成されたり、または省略されたりする。

【0006】

このような有機EL素子の動作安定性を向上させるために、ホール注入電極とホール輸送層との間にCuPc（銅フタロシアニン）層を挿入することが提案されている。しかしながら、CuPc層を挿入すると、動作電圧が上昇するという問題が生じる。そこで、ホール注入性の向上および動作安定性の改良のためにホール注入電極とホール輸送層との間にRF（高周波）プラズマ重合法により合成されるフルオロカーボンのポリマ薄膜を挿入した有機EL素子が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0007】

【特許文献1】

特開2000-150171号公報

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記の従来の有機EL素子では、ホール注入電極とホール輸送層との間にポリマ薄膜を挿入することにより耐熱性が悪くなる。

【0009】

本発明の目的は、駆動電圧を低く保ちつつ寿命、耐熱性および歩留りの向上が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法を提供することである。

【0010】**【課題を解決するための手段および発明の効果】**

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入電極、ホール注入層、発光層および電子注入電極をこの順に備え、発光層側におけるホール注入層の面上にプラズマ処理により形成された薄膜をさらに備えたものである。

【0011】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子においては、発光層側におけるホール注入層の面上にプラズマ処理により形成された薄膜を備えることにより、駆動電圧を低減しつつ歩留まりを向上させることができる。また、ホール注入電極と発光層との間にホール注入層が設けられることにより、長寿命化が図られるとともに、高温での信頼性が向上する。

【0012】

これらの結果、駆動電圧を低く保ちつつ、寿命、耐熱性および歩留りを向上させることが可能となる。

【0013】

有機エレクトロルミネッセンス素子は、ホール注入層と発光層との間に設けられたホール輸送層をさらに備えてもよい。

【0014】

この場合、薄膜上のホール輸送層の膜厚を大きくした場合でも駆動電圧が上昇しない。それにより、ホール輸送層の膜厚を大きくすることにより、欠陥画素数を低減することができる。したがって、駆動電圧を低減しつつ歩留りを向上させ

ることができる。

【0 0 1 5】

薄膜は、結晶性または非結晶性の無機材料により形成されてもよい。また、薄膜は、炭素系材料、ケイ素系材料、炭化ケイ素系材料および硫化カドミウム系材料よりなる群から選択された材料により形成されてもよい。さらに、薄膜は、ハロゲン化物により形成されてもよい。また、薄膜は、炭素系ハロゲン化物により形成されてもよい。特に、薄膜は、フッ化炭素により形成されてもよい。それにより、駆動電圧を十分に低く保ちつつ歩留りをより向上させることができる。

【0 0 1 6】

ホール注入層は、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、アミン系材料、ポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料およびポリピロール系材料からなる群より選択された材料により形成されてもよい。それにより、寿命および耐熱性を十分に向上させることができる。

【0 0 1 7】

薄膜の膜厚は 5 Å 以上 5 0 Å 以下であることが好ましい。それにより、駆動電圧の低減化、長寿命化、耐熱性の向上および歩留りの向上を十分に図ることが可能となる。

【0 0 1 8】

薄膜の膜厚は 5 Å 以上 1 2 Å 以下であることがさらに好ましい。それにより、駆動電圧の低減化、長寿命化、耐熱性の向上および歩留りの向上をさらに十分に図ることが可能となる。

【0 0 1 9】

有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法は、ホール注入電極上にホール注入層を形成する工程と、ホール注入層の上面にプラズマ処理を行う工程と、プラズマ処理されたホール注入層上に発光層および電子注入電極を順に形成する工程とを備えたものである。

【0 0 2 0】

本発明に係る有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法によれば、ホール注入層の上面にプラズマ処理が行われることにより、駆動電圧を低減しつつ歩留

まりを向上させることができる。また、ホール注入電極と発光層との間にホール注入層が設けられることにより、長寿命化が図られるとともに、高温での信頼性が向上する。

【0021】

これらの結果、駆動電圧を低く保ちつつ、寿命、耐熱性および歩留りを向上させることが可能となる。

【0022】

その製造方法は、プラズマ処理されたホール注入層上にホール輸送層を形成する工程をさらに備えてもよい。

【0023】

この場合、プラズマ処理されたホール注入層上にホール輸送層が形成されることにより、ホール輸送層の膜厚を大きくした場合でも駆動電圧が上昇しない。それにより、ホール輸送層の膜厚を大きくすることにより、欠陥画素数を低減することができる。したがって、駆動電圧を低減しつつ歩留りを向上させることができる。

【0024】

プラズマ処理を行う工程は、ホール注入層上にプラズマ処理により薄膜を形成する工程を含んでもよい。それにより、駆動電圧の低減化、長寿命化、耐熱性の向上および歩留りの向上を十分に図ることができる。

【0025】

プラズマ処理を行う工程は、ホール注入層上にプラズマ化学的気相成長法により薄膜を形成する工程を含んでもよい。それにより、駆動電圧の低減化、長寿命化、耐熱性の向上および歩留りの向上を十分に図ることができる。

【0026】

薄膜を形成する工程は、結晶性または非結晶性の無機材料からなる薄膜を形成する工程を含んでもよい。また、薄膜を形成する工程は、炭素系材料、ケイ素系材料、炭化ケイ素系材料および硫化カドミウム系材料よりなる群から選択された材料からなる薄膜を形成する工程を含んでもよい。さらに、薄膜を形成する工程は、ハロゲン化物からなる薄膜を形成する工程を含んでもよい。それにより、駆

動電圧を十分に低く保ちつつ歩留りをより向上させることができる。

【0027】

ホール注入層を形成する工程は、フタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物、アミン系材料、ポリアニリン系材料、ポリチオフェン系材料およびポリピロール系材料からなる群より選択された材料によりホール注入層を形成する工程を含んでもよい。それにより、寿命および耐熱性を十分に向上させることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】

図1は、本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子と称する）の構造を示す模式図である。

【0029】

図1に示すように、有機EL素子100においては、ガラス基板1上に透明電極膜からなるホール注入電極（陽極）2が形成されている。ホール注入電極2上には、有機材料からなるホール注入層3、プラズマCVD法（プラズマ化学的気相成長法）により形成された薄膜（以下、プラズマ薄膜と呼ぶ）8、有機材料からなるホール輸送層4および有機材料からなる発光層5が順に形成されている。また、発光層5上には、有機材料からなる電子輸送層6が形成され、その上に電子注入電極（陰極）7が形成されている。

【0030】

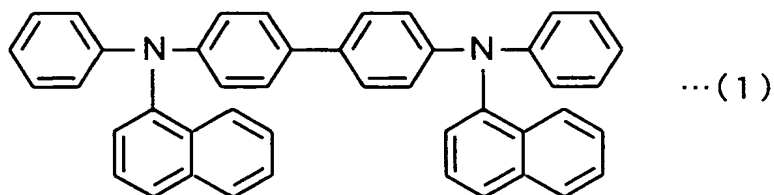
ホール注入電極（陽極）2は、例えばインジウムスズ酸化物（ITO）からなる。ホール注入層3は、例えばCuPc（銅フタロシアニン）からなる。プラズマ薄膜8は、例えばCF_x（フッ化炭素）からなる。

【0031】

ホール輸送層4は、例えば下記式（1）で表される分子構造を有するN,N'-ジ（ナフタレン-1-イル）-N,N'-ジフェニル-ベンジジン（N,N'-Di（naphthalen-1-yl）-N,N'-diphenyl-benzidine：以下、NPBと称する）からなる。

【0032】

【化1】

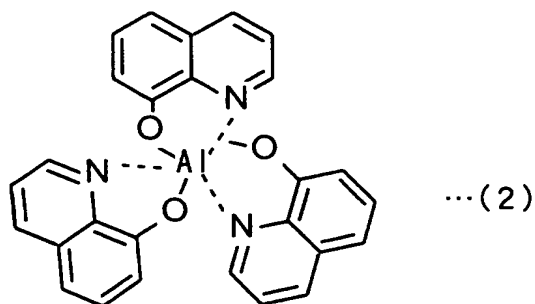


【0033】

発光層5は、例えば、ホスト材料として下記式(2)で表される分子構造を有するトリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウム (Tris(8-hydroxyquinolinato)aluminum: 以下、Alqと称する) を含み、ドーパントとして下記式(3)で表される分子構造を有するtert-ブチル置換ジナフチルアントラセン (以下、TBADNと称する) および下記式(4)で表される3,4-ジフルオロ-N,N'-ジメチル-キナクリドン (3,4-Difluoro-N,N'-Dimethyl-quinacridone: 以下、CFD MQAと称する) を含む。

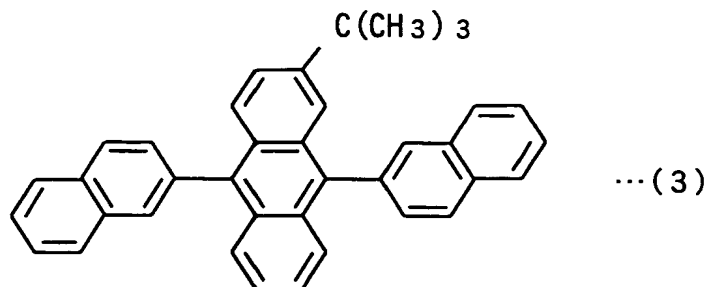
【0034】

【化2】



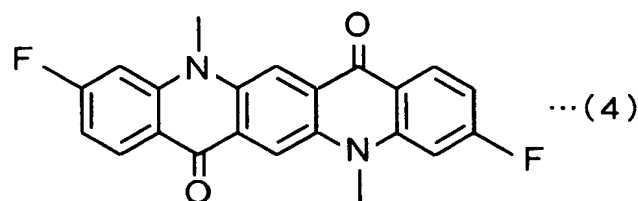
【0035】

【化3】



【0036】

【化4】



【0037】

電子輸送層 6 は、例えば Alq からなる。電子注入電極 7 は、例えば LiF 膜と Al 膜との積層構造を有する。

【0038】

上記の有機 EL 素子 100 においては、ホール注入電極 2 と電子注入電極 7 との間に電圧を印加することにより、発光層 5 が緑色発光し、ガラス基板 1 の裏面から光が出射される。

【0039】

本実施の形態に係る有機 EL 素子 100 では、ホール注入電極 2 とホール輸送層 4 との間に CuPc からなるホール注入層 3 を挿入するとともにホール注入層 3 とホール輸送層 4 との間に CFx からなるプラズマ薄膜 8 を形成することにより、駆動電圧を低く保ちつつ、耐熱性（高温での信頼性）および寿命を向上させるとともに、欠陥画素数を減少させ、歩留まりを向上させることが可能となる。

【0040】

なお、本発明に係る有機 EL 素子の構造は、上記の構造に限定されず、種々の構造を用いることができる。例えば、電子輸送層 6 と電子注入電極 7 との間に電子注入層を設けてもよい。

【0041】

発光層 5 の材料としては種々の公知の高分子材料を用いることができる。その場合には、ホール輸送層 4 が設けられなくてもよい。

【0042】

また、上記実施の形態では、ホール注入層 3 の材料として CuPc が用いられているが、これに限定されず、ホール伝達化合物からなり、ホール注入電極 2 か

ら注入されたホールを発光層 5 に伝達する機能を有する導電性高分子材料を用いてもよい。また、ホール注入層 3 の材料として、ホール注入性ポリフィリン化合物、フタロシアニン化合物、ホール輸送性芳香族三級アミン、トリスフェノチアジニルトリフェニルアミン誘導体またはトリスフェノキサジニルトリフェニルアミン誘導体、ポリチオフェン、およびカルバゾール基を含む化合物を用いてもよい。あるいは、ホール注入層 3 の材料として、トリアゾール化合物、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、ブタジエン化合物、ポリスチレン誘導体、ヒドラゾン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンジジン誘導体、ポリアニリン系高分子材料、ポリチオフェン系高分子材料、ポリピロール系高分子材料等を用いることができる。特に、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物を用いることが好ましい。また、イオン化エネルギーが 4.5 eV よりも大きい材料を用いることが好ましい。

【0043】

また、プラズマ薄膜 8 の材料として CF_x が用いられているが、これに限定されず、C 系、Si 系、SiC 系、CdS 系等の非結晶性または結晶性の無機材料を用いてもよい。また、プラズマ薄膜 8 の材料として C 系ハロゲン化物または Si 系ハロゲン化物を用いてもよい。さらに、プラズマ薄膜 8 の材料として Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm および Yb からなる群より選択された希土類元素を含む希土類フッ化物、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni および Cu からなる群より選択された遷移金属を含む遷移金属フッ化物等を用いてもよい。

【0044】

さらに、上記実施の形態では、ホール注入層 3 とホール輸送層 4 との間にプラズマ薄膜 8 が形成されているが、ホール輸送層と発光層との間にプラズマ処理により薄膜が形成されてもよい。または、発光層と電子輸送層との間にプラズマ処

理により薄膜が形成されてもよい。さらに、電子輸送層上に電子注入層が設けられた有機EL素子では、電子輸送層と電子注入層との間にプラズマ処理により薄膜が形成されてもよく、あるいは電子注入層と電子注入電極との間にプラズマ処理により薄膜が形成されてもよい。これらの場合にも、上記実施の形態と同様の効果が得られる。

【0045】

また、上記実施の形態では、プラズマ処理としてプラズマCVD法により薄膜を形成しているが、プラズマ処理として薄膜を形成せずにホール注入層3の表面をプラズマ雰囲気中に晒すだけでもよい。

【0046】

例えば、ホール注入層3の表面に酸素雰囲気中でのプラズマ処理を行ってもよい。あるいは、ホール注入層3の表面に酸素およびアルゴンの混合気体雰囲気中でのプラズマ処理を行ってもよい。これらの場合、CuPcからなるホール注入層3の表面に酸素が吸着または反応することによりホール移動度が高められ、あるいはホールが注入される際の界面におけるエネルギー障壁が低下する。

【0047】

【実施例】

以下、実施例および比較例の有機EL素子を作製し、この素子の発光特性を測定した。

【0048】

実施例1～5においては、次の方法で有機EL素子を作製した。ガラス基板1上にインジウムスズ酸化物(ITO)からなるホール注入電極(陽極)2を形成し、酸素プラズマ処理を行う。その後、ホール注入電極2上に厚さ100ÅのCuPcからなるホール注入層3を真空蒸着法により形成する。

【0049】

次に、ホール注入層3上にプラズマCVD法により CF_x からなるプラズマ薄膜8を形成する。プラズマCVDにおけるプラズマ放電時間を実施例1では5秒に設定し、実施例2、5では10秒に設定し、実施例3では50秒に設定し、実施例4では100秒に設定する。後述する別の実験からプラズマ薄膜8の膜厚は

、実施例 1 では 6 Å、実施例 2, 5 では 12 Å、実施例 3 では 50 Å、実施例 4 では 66 Å であることが推定された。

【0050】

さらに、プラズマ薄膜 8 上に膜厚 1900 Å の NPB からなるホール輸送層 4 を真空蒸着法により形成する。また、ホール輸送層 4 上に膜厚 280 Å の発光層 5 を真空蒸着法により形成する。発光層 5 は、ホスト材料として Alq を含み、ドープメントとして TBADN を 20 重量% (70 Å) および CFDMQA を 0.7 重量% 含む。

【0051】

さらに、発光層 5 上に膜厚 350 Å の Alq からなる電子輸送層 6 を真空蒸着法により形成する。最後に、電子輸送層 6 上に膜厚 10 Å の LiF 膜および膜厚 2000 Å の Al 膜からなる電子注入電極 (陰極) 7 を真空蒸着法により形成する。

【0052】

このようにして、実施例 1～5 の有機 EL 素子を作製した。なお、実施例 5 では、素子特性の再現性を確認するために、実施例 2 と同じ条件で有機 EL 素子を作製した。

【0053】

比較例 1 においては、CF_x からなるプラズマ薄膜 8 を形成しない点および NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚を除いて実施例 1～5 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚は 500 Å である。

【0054】

比較例 2 においては、CuPc からなるホール注入層 3 を形成しない点を除いて実施例 2 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。

【0055】

比較例 3 では、ホール注入層 3 とホール輸送層 4 との間に CF_x からなるプラズマ薄膜 8 を形成せずにホール注入電極 2 とホール注入層 3 との間に CF_x からなるプラズマ薄膜を形成する。すなわち、比較例 3 では、実施例 1～5 と同様にしてガラス基板 1 上のホール注入電極 2 に酸素プラズマ処理を行った後、ホール

注入電極 2 上にプラズマ C V D 法により $C F_x$ からなるプラズマ薄膜を形成した。プラズマ C V D におけるプラズマ放電時間は 1 0 秒とした。この場合のプラズマ薄膜の膜厚は 1 2 Å と推定される。

【 0 0 5 6 】

表 1 に実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 3 の有機 E L 素子の各層の形成手順および各層の条件を示す。

【 0 0 5 7 】

【表1】

| | 酸素 プラズマ 処理 | プラズマ 薄膜 | ホール 注入層 | プラズマ 薄膜 | ホール 輸送層 | 発光層 | | | 電子 輸送層 | 陰極 |
|------|------------------|-------------------|-------------|--------------------|--------------|------------|--------------|-------|------------|----------------|
| | | | | | | Alq (Å) | TBADN (Å) | CFDQA | | |
| 比較例1 | ① | - | ②100 (Å) | - | ③500 (Å) | 280 | 70 Å | 0.7% | 350 (Å) | 10/2000 (Å) |
| 実施例1 | ① | - | ②100 (Å) | 5秒 ③ (6Å) | ④1900 (Å) | 280 | 70 Å | 0.7% | 350 (Å) | 10/2000 (Å) |
| 実施例2 | ① | - | ②100 (Å) | 10秒 ③ (12Å) | ④1900 (Å) | 280 | 70 Å | 0.7% | 350 (Å) | 10/2000 (Å) |
| 実施例3 | ① | - | ②100 (Å) | 50秒 ③ (50Å) | ④1900 (Å) | 280 | 70 Å | 0.7% | 350 (Å) | 10/2000 (Å) |
| 実施例4 | ① | - | ②100 (Å) | 100秒 ③ (66Å) | ④1900 (Å) | 280 | 70 Å | 0.7% | 350 (Å) | 10/2000 (Å) |
| 実施例5 | ① | - | ②100 (Å) | 10秒 ③ (6Å) | ④1900 (Å) | 280 | 70 Å | 0.7% | 350 (Å) | 10/2000 (Å) |
| 比較例2 | ① | - | - | 10秒 ② (6Å) | ③1900 (Å) | 280 | 70 Å | 0.7% | 350 (Å) | 10/2000 (Å) |
| 比較例3 | ① | 10秒 ② (12Å) | ③100 (Å) | - | ④1900 (Å) | 280 | 70 Å | 0.7% | 350 (Å) | 10/2000 (Å) |

【0058】

表1において、①～④は処理の順番を示している。表1に示すように、比較例1では、ホール注入電極2とホール輸送層4との間にCuPcからなるホール注入層3のみを形成した。実施例1～5では、ホール注入電極2とホール輸送層4との間にCuPcからなるホール注入層3およびCFxからなるプラズマ薄膜8をこの順に形成した。比較例2では、ホール注入電極2とホール輸送層4との間

に CF_x からなるプラズマ薄膜 8 のみを形成した。比較例 3 では、ホール注入電極 2 とホール輸送層 4 との間に CF_x からなるプラズマ薄膜 8 および $CuPc$ からなるホール注入層 3 をこの順に形成した。

【0059】

表 2 に酸素プラズマ処理の条件および CF_x からなるプラズマ薄膜 8 の形成条件を示す。

【0060】

【表 2】

| | | 条件 | | | | |
|--------------|--------|------------|---------|--------------|----------------------|---------------|
| | | 圧力 (Pa) | ガス | 流量 (sccm) | 処理時間 (sec) | RF パワー (W) |
| 酸素プラズマ 処理 | | 2.0 | O_2 | 200 | 180 | 200 |
| プラズマ 薄膜 | CF_x | 7 | CHF_3 | 100 | 5 10 50 100 | 100 |

【0061】

表 3 にホール注入層 3、ホール輸送層 4、発光層 5、電子輸送層 6 および電子注入電極（陰極）7 の形成条件を示す。

【0062】

【表 3】

| | | 条件 | | | | |
|------------|--------|------------|---------------|-----------------|-------------|---------------|
| | | 圧力 (Pa) | ヒータ温度 (°C) | 堆積速度 (Å/sec) | 厚さ (Å) | ドーピング量 (%) |
| ホール 注入層 | CuPc | 10^{-5} | 425 | 0.74 | 100 | — |
| ホール 輸送層 | NPB | 1.0 | — | 3.52 | 500 1900 | — |
| 発光層 | Alq | 10^{-5} | 305 | 7.13 | 280 | — |
| | TBADN | — | 220 | 2.64 | 70 | — |
| | CFDMQA | — | 210 | 0.66 | — | 0.7 |
| 電子 輸送層 | Alq | — | 310 | 10.55 | 350 | — |
| 陰極 | LiF | 10^{-5} | 560 | 0.2 | 10 | — |
| | Al | 10^{-5} | — | 15 | 2000 | — |

【0063】

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 3 の有機 EL 素子の 20 mA/cm^2 での初期駆動電圧、CIE 色度座標および発光効率を測定した。その測定結果を表 4 に示す。

【0064】

【表 4】

| | 初期 駆動電圧 (V) | CIE色度座標 (x, y) | 発光効率 (cd/A) |
|-------|-------------------|-------------------|----------------|
| 比較例 1 | 10.2 | (0.33, 0.92) | 7.27 |
| 実施例 1 | 6.92 | (0.31, 0.62) | 7.19 |
| 実施例 2 | 7.11 | (0.31, 0.62) | 7.21 |
| 実施例 3 | 10.52 | (0.31, 0.62) | 7.23 |
| 実施例 4 | 13.28 | (0.31, 0.62) | 6.98 |
| 実施例 5 | 7.49 | (0.30, 0.65) | 7.21 |
| 比較例 2 | 12.69 | (0.34, 0.61) | 4.9 |
| 比較例 3 | 12.50 | (0.34, 0.61) | 4.78 |

【0065】

表 4 に示すように、実施例 1, 2, 3, 5 および比較例 1 の有機 EL 素子において、初期駆動電圧が 11 V よりも低くなり、特に実施例 1, 2, 5 の有機 EL 素子では、初期駆動電圧が 8 V よりも低くなっている。また、実施例 1 ~ 5 および比較例 1 では、発光効率が約 7 cd/A 以上と高くなっている。

【0066】

図 2 および表 5 に実施例 1 ~ 4 におけるプラズマ薄膜 8 の形成時のプラズマ放電時間と 20 mA/cm²での初期駆動電圧との関係を示す。

【0067】

【表 5】

| プラズマ放電時間 (sec) | 初期駆動電圧 (V) at 20mA/cm ² |
|-------------------|---------------------------------------|
| 5 | 6.92 |
| 10 | 7.11 |
| 50 | 10.52 |
| 100 | 13.28 |

【0068】

図2および表5から、プラズマ放電時間を50秒以下にすることにより初期駆動電圧が11Vよりも低くなり、プラズマ放電時間を48秒以下にすることにより初期駆動電圧が10V以下となり、プラズマ放電時間を20秒以下にすることにより初期駆動電圧が8V以下となり、プラズマ放電時間を10秒以下にすることにより初期駆動電圧が7.2V以下となり、プラズマ放電時間を5秒にすることにより初期駆動電圧が7V以下になることがわかる。アクティブマトリクス型有機有機EL表示装置においてTFET（薄膜トランジスタ）に印加される電圧は約6V～約8Vである。したがって、駆動電圧を低減するためには、プラズマ放電時間を50秒以下にすることが好ましく、20秒以下にすることがより好ましく、10秒以下にすることがさらに好ましく、5秒にすることが最も好ましい。

【0069】

後述するプラズマ放電時間と CF_x からなるプラズマ薄膜8の膜厚との関係から、駆動電圧を低減するためには CF_x からなるプラズマ薄膜8の膜厚を45Å以下にすることが好ましく、24Å以下にすることがより好ましく、12Å以下にすることがさらに好ましく、5～6Åにすることが最も好ましい。

【0070】

次に、実施例2, 3, 4および比較例1, 2の有機EL素子の駆動電圧の経時変化を測定した。図3は実施例2, 3, 4および比較例1, 2の有機EL素子における駆動電圧の経時変化を示す図である。ここでは、初期輝度が1500cd

／ m^2 となるように電流を調整し、駆動電圧の経時変化を調べた。

【0071】

図3に示すように、実施例2, 3, 4および比較例1の有機EL素子では、駆動電圧の上昇が少なく、動作安定性が高いことがわかる。また、実施例2, 3および比較例1の有機EL素子では、動作電圧が低く保たれており、特に実施例2の有機EL素子では、動作電圧が最も低く保たれている。これに対して、比較例2の有機EL素子では、初期駆動電圧は低いが、短い動作時間で駆動電圧が上昇し始める。この結果から、CuPcからなるホール注入層3を形成することによりまたはCuPcからなるホール注入層3および膜厚45 Å以下のCF_xからなるプラズマ薄膜8を形成することにより駆動電圧を低く保つことができることがわかる。特に、CuPcからなるホール注入層3および膜厚12 Å以下のCF_xからなるプラズマ薄膜8を形成することにより駆動電圧を十分に低く保つことができることがわかる。

【0072】

ただし、CuPcからなるホール注入層3のみを形成した場合、NPBからなるホール輸送層4の膜厚を大きくすると駆動電圧が上昇する。そのため、比較例1の有機EL素子のように、NPBからなるホール輸送層4の膜厚を500 Å以下と小さくする必要がある。この場合、後述するように、欠陥画素数が増加し、歩留まりが悪くなる。

【0073】

したがって、駆動電圧を長期間に低く保つためには、CuPcからなるホール注入層3および膜厚約50 Å以下のCF_xからなるプラズマ薄膜8を形成することが好ましい。

【0074】

次に、実施例2, 3, 4および比較例1, 2の有機EL素子の常温での信頼性(寿命)を測定した。図4は実施例2, 3, 4および比較例1, 2の有機EL素子における輝度の経時変化を示す図である。ここでは、初期輝度が1500 cd/m^2 になるように電流を調整し、輝度の経時変化を調べた。

【0075】

動作開始から輝度が半分になるまでの動作時間を寿命とする。図 4 に示すように、比較例 1 の有機 EL 素子の寿命が 1760 時間と最も長く、実施例 2 の有機 EL 素子の寿命が 1680 時間と次に長くなった。これに対して、比較例 2 の有機 EL 素子の寿命は 1290 時間と短くなった。

【0076】

この結果から、CuPc からなるホール注入層 3 を形成することによりまたは CuPc からなるホール注入層 3 および膜厚 45 Å 以下の CF_x からなるプラズマ薄膜 8 を形成することにより寿命を向上させることができることがわかる。

【0077】

ただし、上記のように、CuPc からなるホール注入層 3 のみを形成した場合、駆動電圧の上昇を抑制するために NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚を小さくする必要がある。この場合、後述するように、欠陥画素数が増加し、歩留まりが悪くなる。

【0078】

したがって、寿命を向上させるためには、CuPc からなるホール注入層 3 および膜厚約 50 Å 以下の CF_x からなるプラズマ薄膜 8 を形成することが好ましい。

【0079】

次に、実施例 2 および比較例 1, 2 の有機 EL 素子の高温での信頼性（耐熱性）を測定した。図 5 は実施例 2 および比較例 1, 2 の有機 EL 素子における 60℃での輝度の経時変化を示す図である。ここでは、初期輝度が 1500 cd/m² になるように電流を調整し、輝度の経時変化を調べた。

【0080】

動作開始から輝度が半分になるまでの動作時間を寿命とする。図 5 に示すように、比較例 1 の有機 EL 素子の寿命が 900 時間と最も長く、実施例 2 の有機 EL 素子の寿命が 505 時間と次に長くなった。これに対して、比較例 2 の有機 EL 素子の寿命は 165 時間と短くなった。

【0081】

この結果から、CuPc からなるホール注入層 3 を形成することによりまたは

CuPc からなるホール注入層 3 および CF_x からなるプラズマ薄膜 8 を形成することにより高温信頼性（耐熱性）を向上させることができることがわかる。

【0082】

ただし、上記のように、CuPc からなるホール注入層 3 のみを形成した場合、駆動電圧の上昇を抑制するために NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚を小さくする必要がある。この場合、後述するように、欠陥画素数が増加し、歩留まりが悪くなる。

【0083】

したがって、高温信頼性（耐熱性）を向上させるためには、CuPc からなるホール注入層 3 および膜厚 12 Å 以下の CF_x からなるプラズマ薄膜 8 を形成することが好ましい。

【0084】

ここで、プラズマ CVD におけるプラズマ放電時間と CF_x の膜厚との関係を測定した。図 6 および表 6 にプラズマ CVD におけるプラズマ放電時間と CF_x の膜厚との関係の測定結果を示す。

【0085】

【表 6】

| プラズマ放電時間 (sec) | CF _x 膜厚 (Å) |
|-------------------|------------------------|
| 10 | 12 |
| 20 | 24 |
| 40 | 42 |
| 100 | 66 |
| 300 | 154 |
| 500 | 205 |
| 1000 | 314 |
| 1800 | 548 |

【0086】

成膜条件としては、圧力を 7 Pa とし、 CHF_3 のガス流量を 100 sccm とし、RF パワーを 100 W とした。RF 電源の周波数は 13.56 MHz であり、平行平板として配置された電極間の距離および電極と基板との間の距離は約 75 mm である。

【0087】

図 6 および表 6 から成膜初期には堆積速度が高くなっていることがわかる。プラズマ発生初期（ブレイクダウン初期）には放電状態が安定時よりも強いためであると考えられる。

【0088】

実施例 1 においてプラズマ放電時間 5 秒で形成された CF_x からなるプラズマ薄膜 8 の膜厚は 5～6 Å であり、実施例 2, 5 および比較例 2 においてプラズマ放電時間 10 秒で形成された CF_x からなるプラズマ薄膜 8 の膜厚は 12 Å であることがわかる。また、実施例 3 においてプラズマ放電時間 50 秒で形成された CF_x からなるプラズマ薄膜 8 の膜厚は 45 Å であり、実施例 4 においてプラズマ放電時間 100 秒で形成された CF_x からなるプラズマ薄膜 8 の膜厚は 66 Å であることがわかる。

【0089】

次に、実施例 2 の有機 EL 素子において NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚と欠陥画素数との関係を調べた。図 7 および表 7 に実施例 2 の有機 EL 素子において NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚と欠陥画素数との関係を示す。

【0090】

パネル全体の画素数は $400 \times 300 \times 3$ (RGB) = 360000 である。実施例 2 の条件で NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚が異なる 5 種類の有機 EL 素子を作製し、パネル当たりの欠陥画素数を測定した。ここで、欠陥画素とは、ショートによる非発光画素（黒点となる画素）をいう。

【0091】

【表 7】

| NPB 膜厚 (Å) | 減点数／パネル |
|------------|---------|
| 500 | 54 |
| 800 | 48 |
| 1500 | 24 |
| 1800 | 10 |
| 2300 | 8 |

【0 0 9 2】

図 7 および表 7 に示すように、NPB の膜厚を大きくするほど欠陥画素数が減少することがわかる。特に、NPB の膜厚が 1 5 0 0 Å 以上にすると、欠陥画素数が 2 5 以下と少なくなる。逆に、NPB 膜厚を 5 0 0 Å 以下にすると、欠陥画素数が 5 0 を越える。すなわち、NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚を大きくするほど、歩留まりが向上することがわかる。

【0 0 9 3】

したがって、実施例 1 ～ 5 および比較例 2 の有機 EL 素子は歩留まりが高くなり、比較例 1 の有機 EL 素子は歩留まりが低くなることがわかる。

【0 0 9 4】

次に、実施例 2 および比較例 1 の有機 EL 素子において NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚と駆動電圧との関係を調べた。実施例 2 および比較例 1 の条件で NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚が異なる有機 EL 素子を作製し、初期駆動電圧を測定した。図 8、表 8 および表 9 に実施例 2 および比較例 1 の有機 EL 素子における NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚と初期駆動電圧との関係を示す。

【0 0 9 5】

【表 8】

CuPc + CFx (CFx 10秒)

| NPB膜厚 (Å) | 初期駆動電圧 (V) |
|-----------|------------|
| 500 | 6.46 |
| 1000 | 7.01 |
| 1900 | 7.49 |
| 2500 | 8.17 |

【0096】

【表 9】

CuPc

| NPB膜厚 (Å) | 初期駆動電圧 (V) |
|-----------|------------|
| 400 | 9.32 |
| 500 | 10.24 |
| 1000 | 13.96 |

【0097】

図 8 および表 8 に示すように、実施例 2 の有機 EL 素子では、NPB の膜厚を 2500 Å と大きしても、駆動電圧は約 8 V と小さい。これに対して、図 8 および表 9 に示すように、比較例 1 の有機 EL 素子では、NPB の膜厚を 400 Å と小さくしても、駆動電圧は約 9 V と大きくなる。すなわち、実施例 2 の有機 EL 素子では、CuPc からなるホール注入層 3 および CFx からなるプラズマ薄膜 8 を形成することにより駆動電圧を低く保ちつつ NPB からなるホール輸送層 4 の膜厚を大きくすることが可能となる。その結果、歩留まりを向上させることができる。

【0098】

最後に、CFx からなるプラズマ薄膜の分析を行った。ITO 膜上に CFx 膜を堆積した。成膜条件としては、圧力を 7 Pa とし、CHF₃ のガス流量を 100 sccm とし、RF パワーを 100 W とし、堆積時間を 10 秒とした。

【0099】

表10にCF_xからなるプラズマ薄膜のXPS（X線光電子分光分析）の測定結果を示す。

【0100】

【表10】

| 〈C1sピーク分離結果〉XPS強度 (単位 : %) | | | | | |
|----------------------------|---------|-------------------|------|-----------------|-----------------|
| 測定点 | C-C, CH | C-CF _x | CF | CF ₂ | CF ₃ |
| 1A | 37.0 | 22.0 | 19.0 | 12.0 | 10.0 |
| 1D | 34.0 | 24.0 | 19.0 | 13.0 | 10.0 |
| 1H | 37.0 | 22.0 | 19.0 | 12.0 | 9.7 |
| 3C | 31.0 | 28.0 | 18.0 | 13.0 | 9.6 |
| 3F | 33.0 | 24.0 | 20.0 | 13.0 | 10.0 |
| 6A | 35.0 | 24.0 | 19.0 | 12.0 | 9.7 |
| 6D | 37.0 | 24.0 | 18.0 | 12.0 | 9.2 |
| 6H | 39.0 | 26.0 | 16.0 | 11.0 | 7.9 |
| 9B | 29.0 | 25.0 | 21.0 | 14.0 | 11.0 |
| 9G | 38.0 | 25.0 | 17.0 | 12.0 | 8.1 |
| 10A | 31.0 | 25.0 | 20.0 | 14.0 | 10.0 |
| 10D | 35.0 | 25.0 | 19.0 | 12.0 | 9.3 |
| 10H | 33.0 | 22.0 | 20.0 | 14.0 | 11.0 |
| 平均 | 34.5 | 24.3 | 18.8 | 12.6 | 9.7 |

100.0

【0101】

表10の縦軸は測定点を表し、横軸はC-C、CH、C-CF_x、CF、CF₂およびCF₃に基づくC1sピークの強度を表す。C-CおよびCHに基づくピーク強度は平均34.5%、C-CF_xに基づくピーク強度は平均24.3%、CFに基づくピーク強度は平均18.8%、CF₂に基づくピーク強度は平均12.6%、CF₃に基づくピーク強度は平均9.7%となっている。この結果から、CF_xからなるプラズマ薄膜には、CF、CF₂およびCF₃が含まれていることがわかる。

【0102】

また、原子間力顕微鏡（AFM）による元素存在比の分析結果を表11に示す

【0103】

【表11】

〈元素存在比〉 (単位 : atm%)

| 測定点 | C | O | F | In | Sn |
|-----|------|------|------|------|-----|
| 1A | 32.0 | 22.0 | 31.0 | 14.0 | 1.4 |
| 1D | 30.0 | 24.0 | 29.0 | 15.0 | 1.6 |
| 1H | 32.0 | 22.0 | 30.0 | 14.0 | 1.5 |
| 3C | 29.0 | 24.0 | 29.0 | 16.0 | 1.7 |
| 3F | 29.0 | 24.0 | 29.0 | 16.0 | 1.7 |
| 6A | 30.0 | 24.0 | 29.0 | 15.0 | 1.6 |
| 6D | 28.0 | 25.0 | 28.0 | 17.0 | 1.8 |
| 6H | 30.0 | 24.0 | 27.0 | 17.0 | 1.7 |
| 9B | 28.0 | 24.0 | 31.0 | 15.0 | 2.1 |
| 9G | 31.0 | 23.0 | 29.0 | 15.0 | 1.5 |
| 10A | 30.0 | 23.0 | 31.0 | 14.0 | 1.5 |
| 10D | 29.0 | 25.0 | 29.0 | 15.0 | 1.6 |
| 10H | 28.0 | 24.0 | 31.0 | 15.0 | 1.6 |
| 平均 | 29.7 | 23.7 | 29.5 | 15.2 | 1.6 |

99.7

【0104】

表11の縦軸は測定点を表し、横軸はC、O、F、InおよびSnの存在比（原子%）を表す。表11からCは平均29.7原子%であり、Fは平均29.5原子%である。なお、O、InおよびSnはITO膜に由来するものである。

【0105】

以上の実施例の結果から、ホール注入電極2とホール輸送層4との間にCuPcからなるホール注入層3を挿入するとともにホール注入層3とホール注入層4との間にCF_xからなるプラズマ薄膜8を形成することにより、駆動電圧を低く保つことができ、消費電力を低減することが可能となる。また、耐熱性（高温での信頼性）および寿命を向上させるとともに、欠陥画素数を減少させ、歩留まりを向上させることが可能となる。

【0106】

また、 CF_x からなるプラズマ薄膜 8 の膜厚は 5 \AA 以上 50 \AA 以下にすることが好ましく、 5 \AA 以上 24 \AA 以下にすることがより好ましく、 5 \AA 以上 12 \AA 以下にすることがさらに好ましい。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施の形態における有機 EL 素子の構造を示す模式図である。

【図 2】

実施例 1 ～ 4 におけるプラズマ薄膜の形成時のプラズマ放電時間と $20 \text{ mA} / \text{m}^2$ での初期駆動電圧との関係を示す図である。

【図 3】

実施例 2, 3, 4 および比較例 1, 2 の有機 EL 素子の駆動電圧の経時変化を示す図である。

【図 4】

実施例 2, 3, 4 および比較例 1, 2 の有機 EL 素子の輝度の経時変化を示す図である。

【図 5】

実施例 2 および比較例 1, 2 の有機 EL 素子における 60°C での輝度の経時変化を示す図である。

【図 6】

プラズマ CVD におけるプラズマ放電時間と CF_x の膜厚との関係の測定結果を示す図である。

【図 7】

実施例 2 の有機 EL 素子における NPB からなるホール輸送層の膜厚と欠陥画素数との関係を示す図である。

【図 8】

実施例 2 および比較例 1 の有機 EL 素子における NPB からなるホール輸送層の膜厚と初期駆動電圧との関係を示す図である。

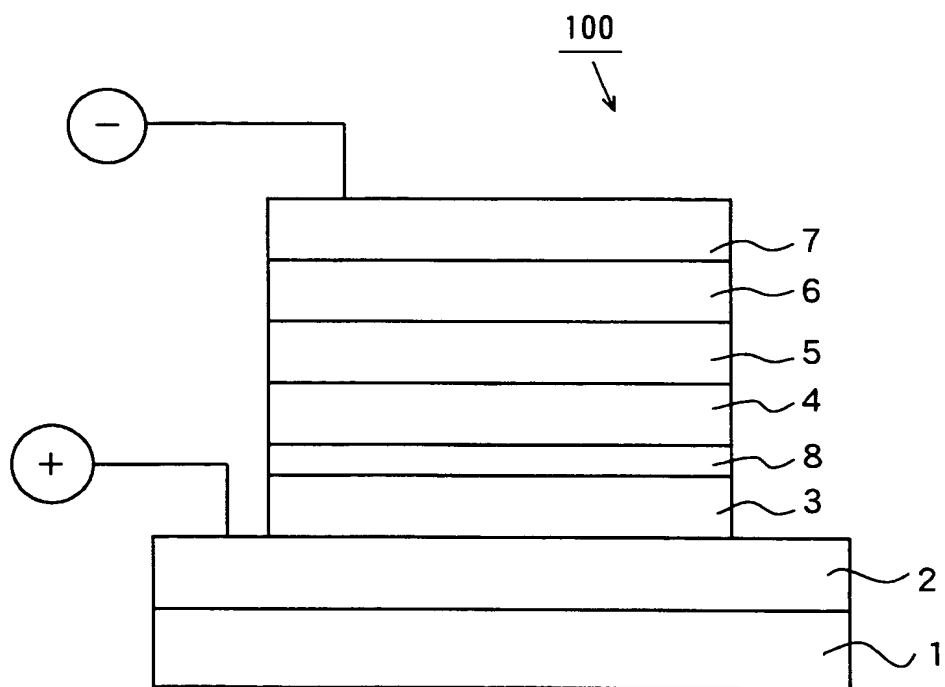
【符号の説明】

- 1 ガラス基板

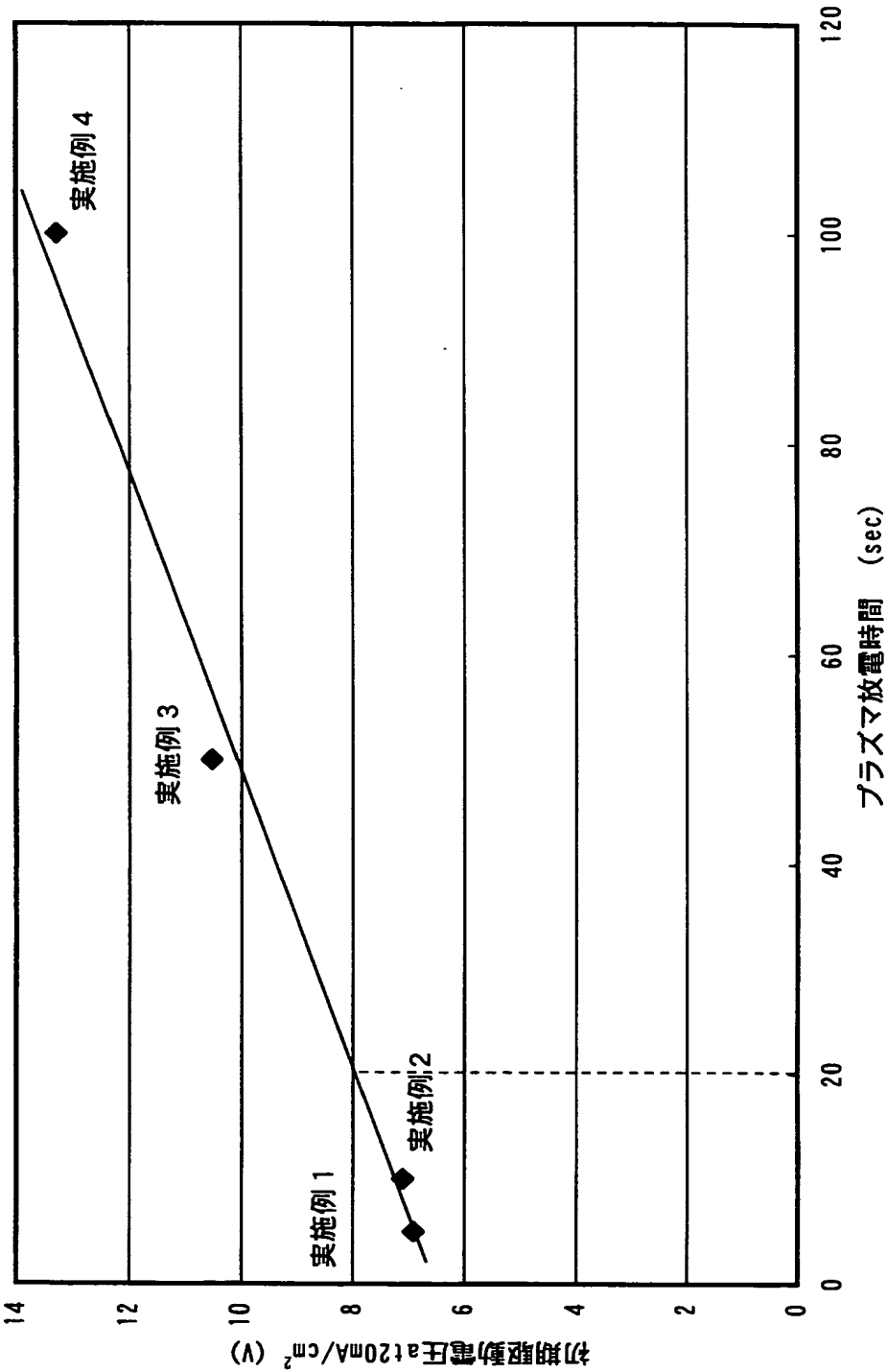
- 2 ホール注入電極
- 3 ホール注入層
- 4 ホール輸送層
- 5 発光層
- 6 電子輸送層
- 7 電子注入電極
- 8 プラズマ薄膜

【書類名】 図面

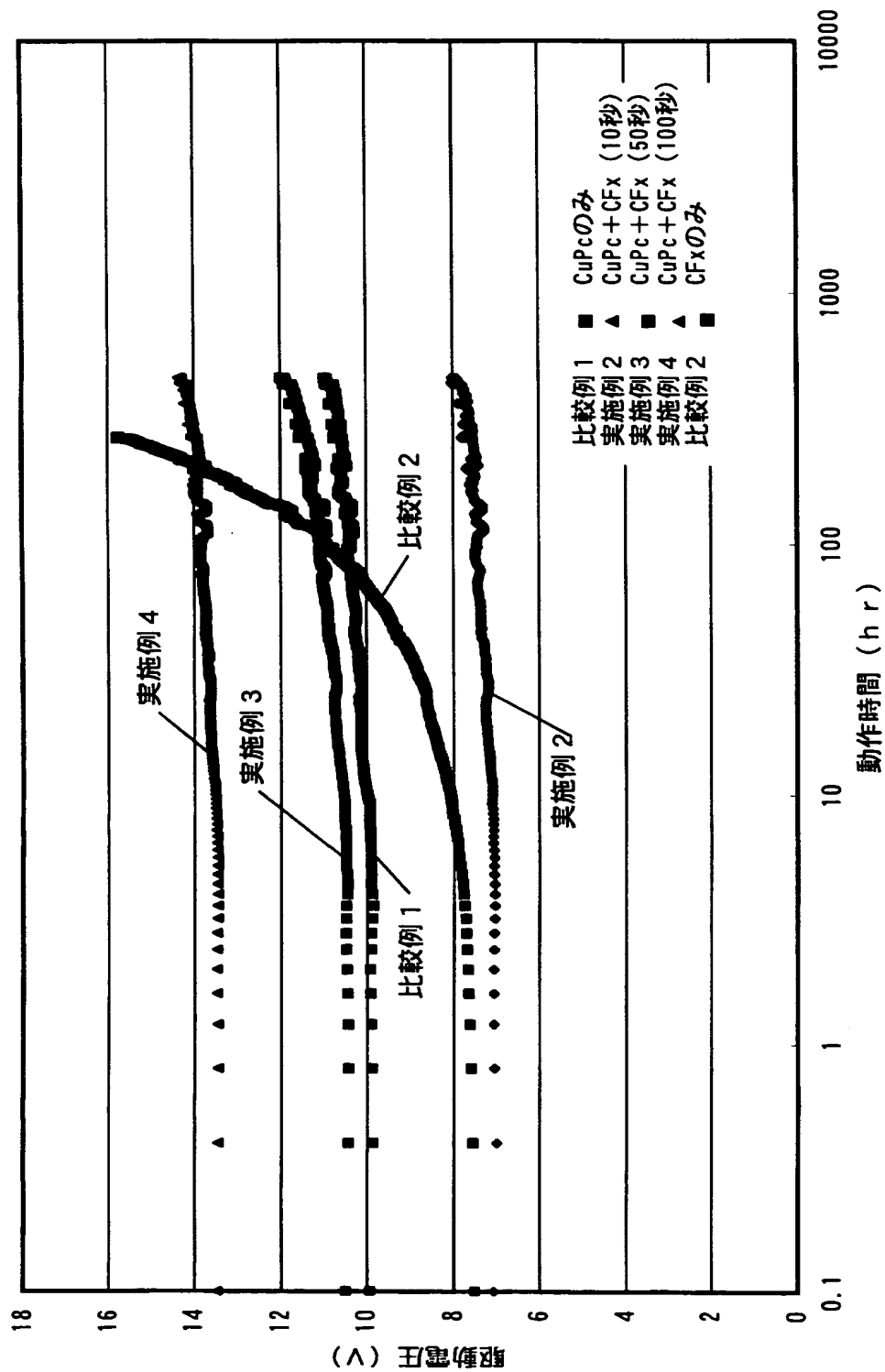
【図 1】



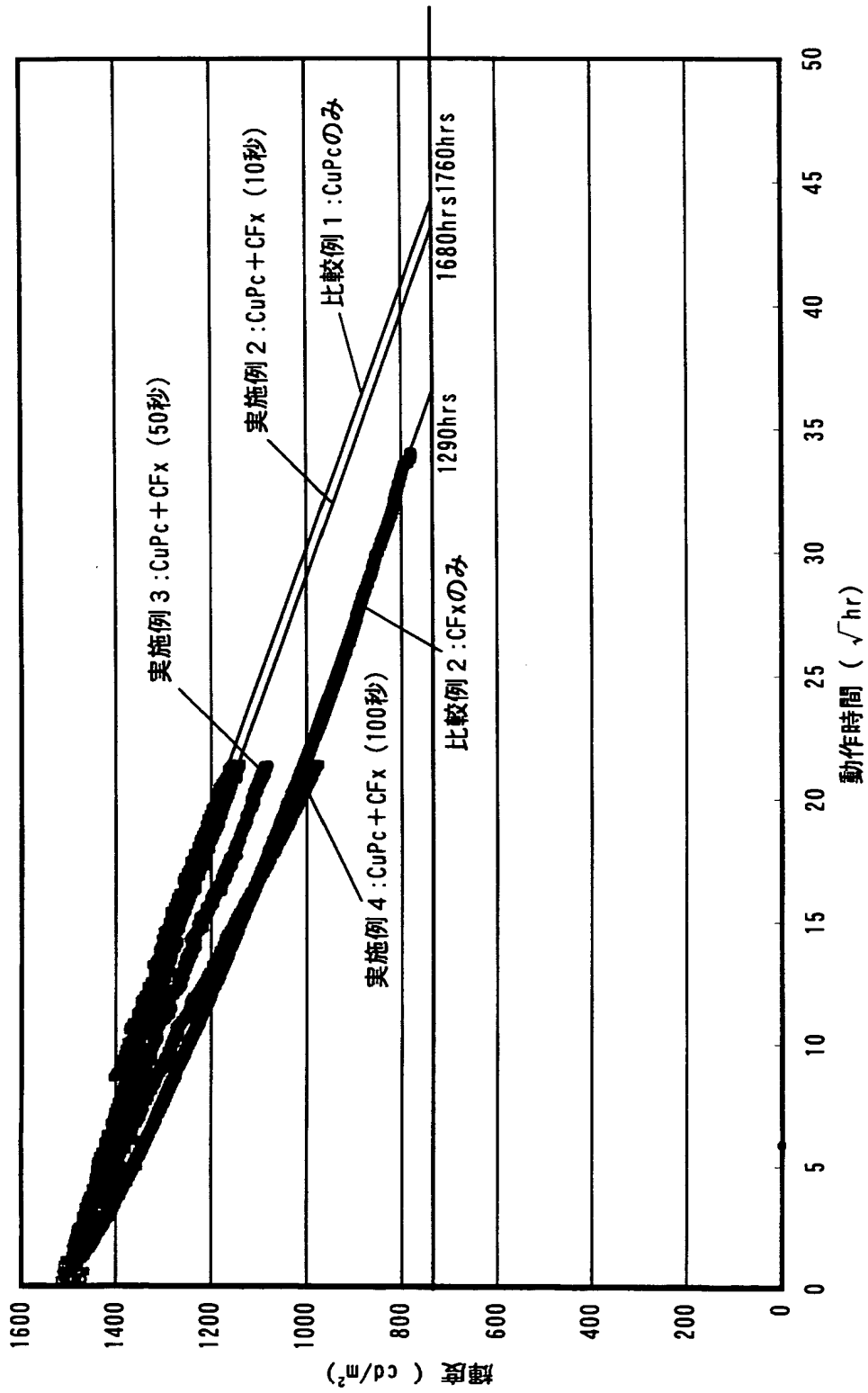
【図 2】



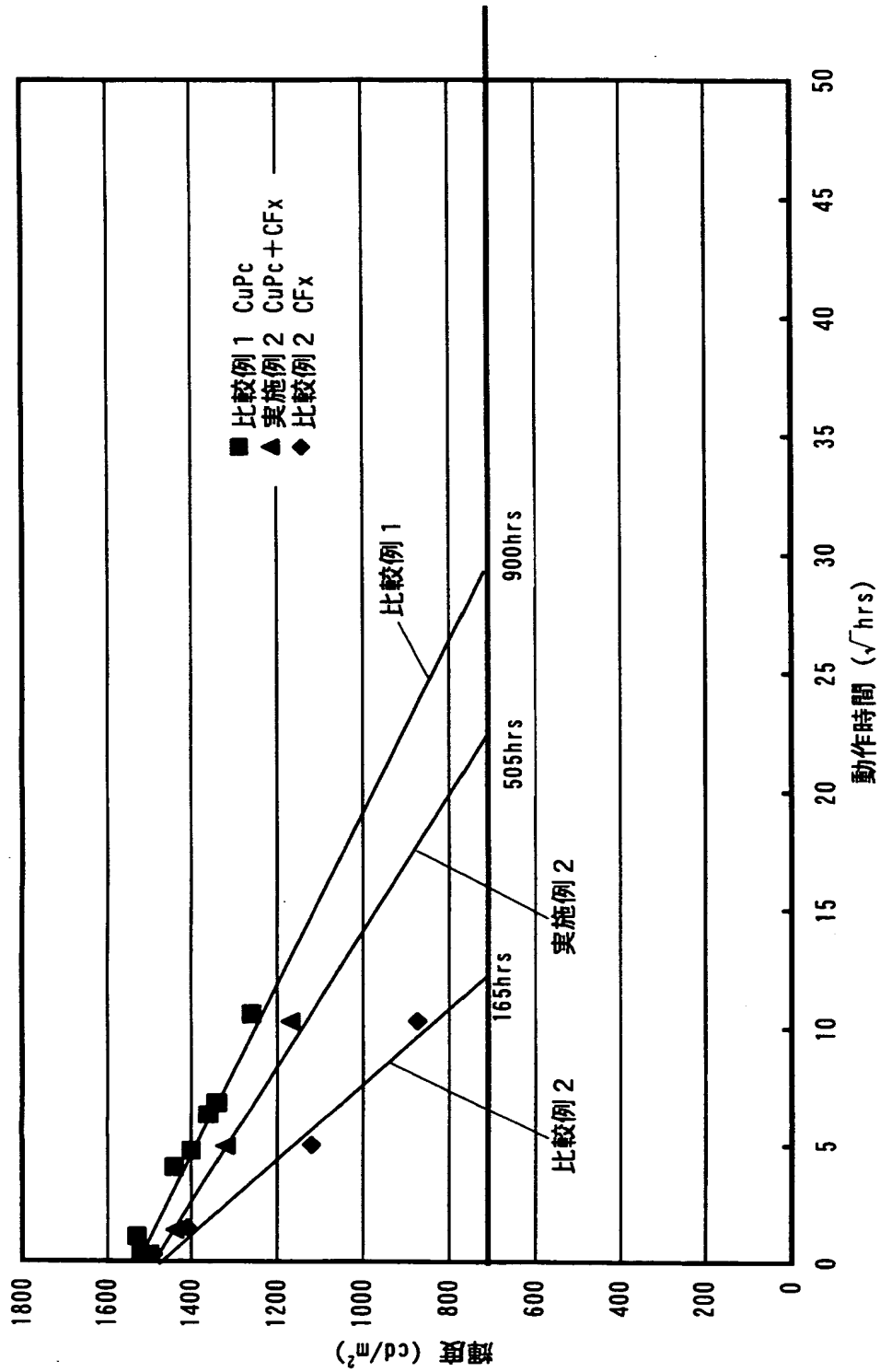
【図 3】



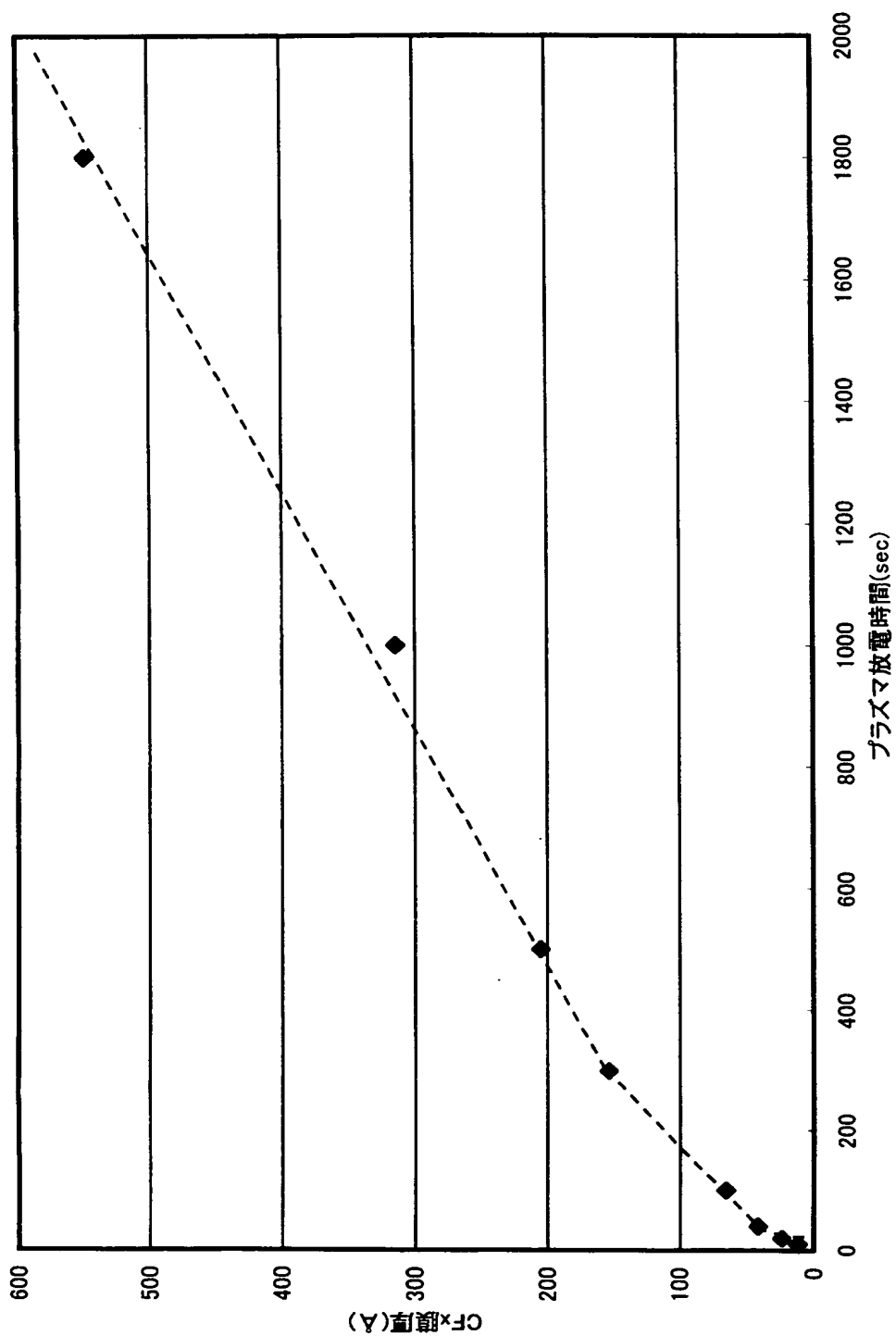
【図 4】



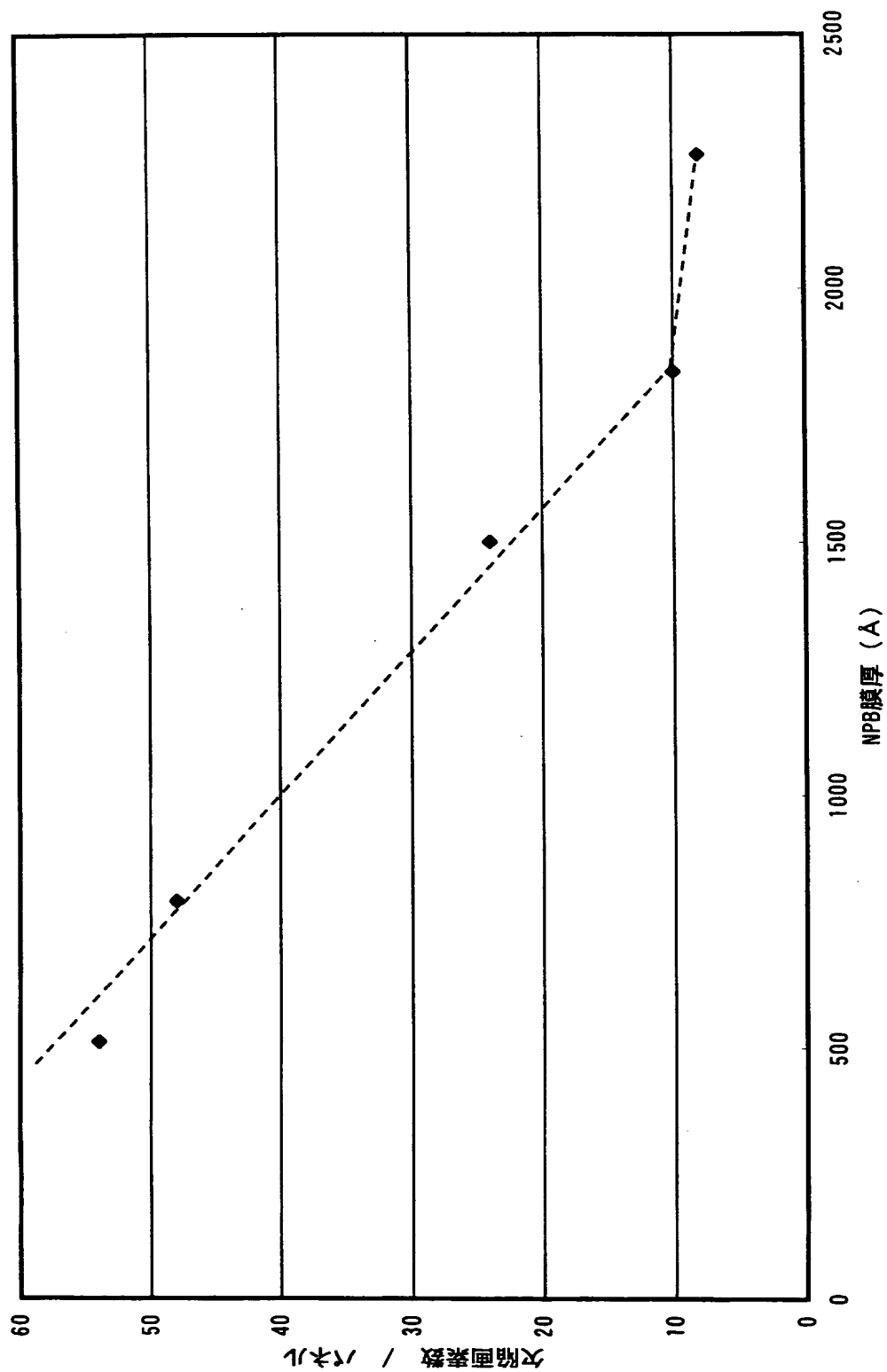
【図 5】



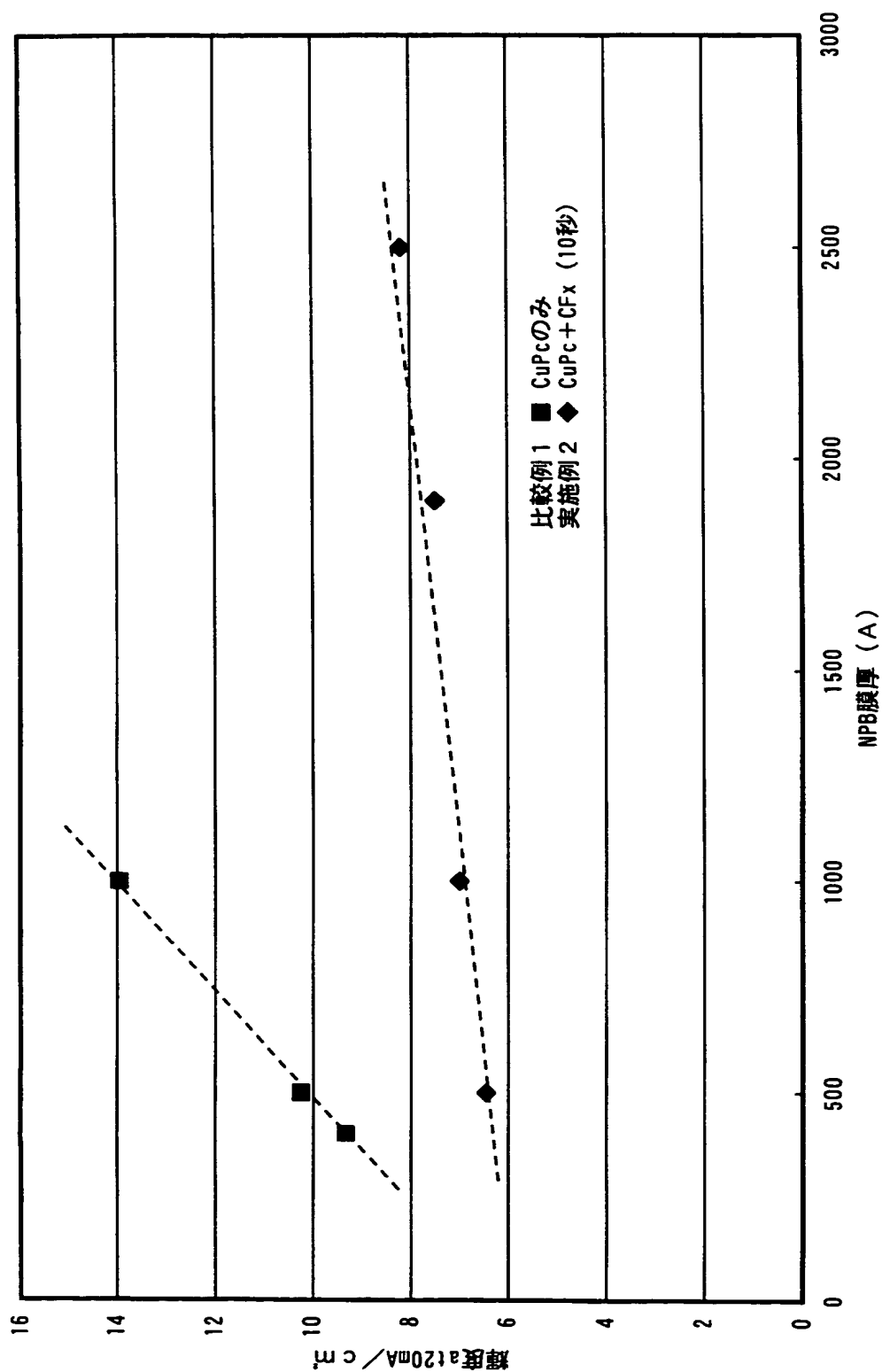
【図 6】



【図 7】



【図 8】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 駆動電圧を低く保ちつつ寿命、耐熱性および歩留りの向上が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法を提供することである。

【解決手段】 ガラス基板 1 上に ITO からなるホール注入電極 2 が形成されている。ホール注入電極 2 上には、CuPc（銅フタロシアニン）からなるホール注入層 3、プラズマ CVD 法により形成された CF_x からなるプラズマ薄膜 8、NPB からなるホール輸送層 4、および発光層 5 が順に形成されている。発光層 5 上には、電子輸送層 6 が形成され、その上に電子注入電極 7 が形成されている。

。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 1 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 8 8 9]

1 . 変更年月日 1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名 三洋電機株式会社